Thioderivate des Benzalacetophenons

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

von

Emil Hubert
aus Mainz.

Berlin.
Verlag von R. Trenkel
1911.

Dekan:
Geheimrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Meiner Mutter!

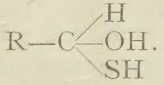
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0107

Einleitung.

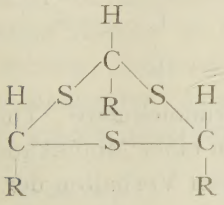
Seit einer Reihe von Jahren untersuchen Fromm und seine Schüler in Verfolg der Arbeiten von Baumann und Fromm die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde und Ketone mit oder ohne Anwendung von gasförmiger Salzsäure oder Ammoniak.

Man beobachtete dabei, daß die meisten Aldehyde ziemlich glatt ein Molekül Schwefelwasserstoff addieren[1]) und dabei in Verbindungen übergehen, denen man eine chloralhydratähnliche Konstitution zuweist, also von dem allgemeinen Typus:

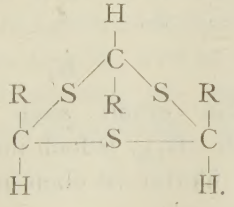


Bei Anwesenheit von mehr oder weniger Salzsäure kondensieren sich drei derartige Moleküle unter Wasserabspaltung zu trimolekularen Thioaldehyden $(R \cdot CHS)_3$[2]); diese existieren mit Ausnahme des Trithioformaldehyds jeweils in zwei isomeren Modifikationen, von denen die niedriger schmelzende Form als labile sich sehr leicht, schon durch Spuren von Jod, in die höher schmelzende stabile Form umlagern läßt. Am besten läßt sich dieses Verhalten durch eine cis-trans-Isomerie erklären, entsprechend der folgenden Formulierung:

cis-Form



cis-trans-Form



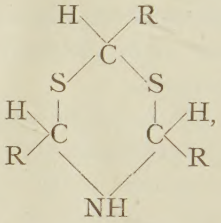
[1]) B. 23, 62.

[2]) B. 23, 60. B. 24, 1419, 1429.

Bei der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff tritt meistens eine Reduktion der Thioaldehyde zu den entsprechenden Disulfiden ein[1]), welche sich dann weiterhin zu den Merkaptanen reduzieren lassen:

$$2\,R{-}CHO \rightarrow R\cdot CH_2{-}S{-}S{-}CH_2{-}R \rightarrow 2\cdot R{-}CH_2{-}SH.$$

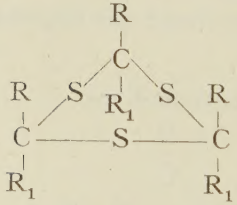
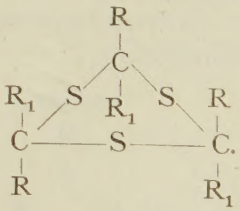
Bisweilen bilden sich auch stickstoffhaltige Verbindungen von der allgemeinen Formel



die sog. Thialdine.

Ketone verhalten sich, wie gegen andere Reagenzien, so auch gegen Schwefelwasserstoff weniger lebhaft. Mit Schwefelwasserstoff allein reagieren sie überhaupt nicht, wenigstens konnten bis jetzt noch keine analogen Schwefelwasserstoffadditionsprodukte erhalten werden.

Bei Anwendung von Salzsäure als Kondensationsmittel[2]) hätte man, wenigstens bei den unsymmetrischen Ketonen, dieselben Isomerie-Erscheinungen erwarten sollen wie bei den Trithioaldehyden, nämlich eine

cis-  und eine cis-trans-Form 

Man erhält auch wohl trimolekulare Thioketone $(R{-}CS{-}R_1)_3$, jedoch immer nur in einer Modifikation. Der Grund hierfür ist eben in dem trägen Verhalten der Ketone

[1]) B. 24, 1455.

[2]) B. 22, 1035, 2592; B. 28, 895.

zu suchen, da sie mit Schwefelwasserstoff erst bei Gegenwart eines großen Überschusses von gasförmiger Salzsäure reagieren, welcher an sich allein schon genügt, um eine ev. entstehende labile Form in die stabile zu verwandeln.

Mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff werden aus den Ketonen in analoger Weise wie bei den Aldehyden die entsprechenden Disulfide erhalten[1]).

Etwas abweichend verhalten sich ungesättigte Ketone, die also außer der Ketogruppe noch eine Kohlenstoffdoppelbindung im Molekül enthalten.

Als leichtzugängliches Keton dieser Art haben Fromm und Höller[2]) und späterhin nochmals Fromm und Haas[3]) das Benzalaceton auf sein Verhalten gegen Schwefelammonium untersucht. Sie erhielten dabei ein Gemisch von zwei Verbindungen, die erst von Haas nach langwierigen Untersuchungen getrennt und analysenrein dargestellt wurden, nämlich

$$2\,C_{10}H_{10}O + 2\,H_2S + NH_3 = C_{20}H_{23}S_2N + 2\,H_2O,$$

Duplobenzylidendithioacetonamin, und

$$2\,C_{10}H_{10}O + H_2S = C_{20}H_{22}SO_2,$$

Duplobenzylidenacetonmonosulfid.

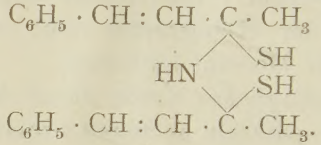
Das letztere erhielten sie auch allein, frei von jeder Beimengung, bei Verwendung von Natriumsulfhydrat. Durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium entstand ein Duplobenzylidenacetondisulfid

$$2\,C_{10}H_{10}O + H_2S_2 = C_{20}H_{22}S_2O_2.$$

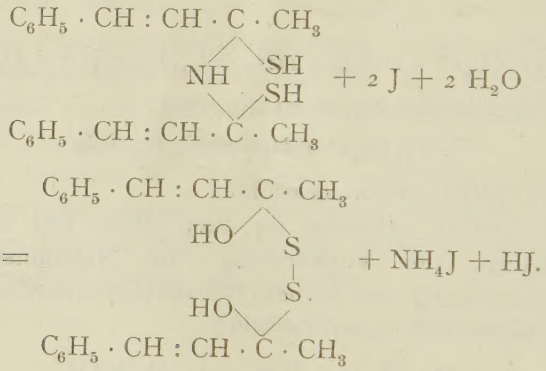
Für die Konstitutionsbestimmung der Einwirkungsprodukte von Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf ungesättigte Ketone ist das Duplobenzylidendithioacetonamin sehr wichtig, und zwar besonders deshalb, weil es von allen bisher bekannten derartigen Substanzen die einzige ist, welche absolut sauerstofffrei ist und kristallisiert. Aus dieser

[1]) B. 28, 907.
[2]) B. 40, 2982.
[3]) Inaug.-Dissert. 1911.

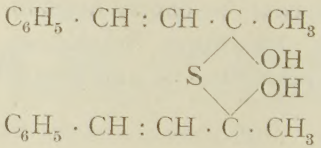
Tatsache muß man folgern, wie es schon Fromm und Haas getan haben, daß sowohl Ammoniak als auch Schwefelwasserstoff mit der Ketogruppe des Benzalacetons reagiert hat und nicht mit der Doppelbindung; da sich ferner nachweisen läßt, wie unten gezeigt werden soll, daß das Duplobenzylidendithioacetonamin zwei Sulfhydrylgruppen besitzt, so kann ihm wohl keine andere Formel zukommen als:



Als zweiwertiges Merkaptan läßt sich nämlich der Stoff mit Jod unter Abspaltung des Ammoniakrestes zu dem schon bekannten Duplobenzalacetondisulfid oxydieren:



Dieses Disulfid verliert durch Behandlung mit Schwefelnatrium Schwefel und geht in das schon bekannte Monosulfid über, dem also die Formel



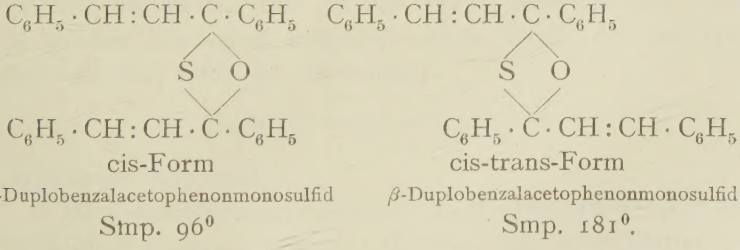
zuzuschreiben wäre.

Allerdings ließen sich die Imino- und die Sulfhydryl- bzw. die Hydroxylgruppen durch die üblichen Reagenzien, wie z. B. Benzoylchlorid, nicht nachweisen, so wenig wie es gelang, durch Addition von Brom an die Doppelbindung zu charakterisierten Verbindungen zu gelangen.

Nachdem Fromm und Mc Kee[1]) bei dem Dibenzalaceton festgestellt hatten, daß es nicht gleichgültig ist, ob man dasselbe erst mit Schwefelwasserstoff oder Ammoniak behandelt, wurde von Fromm und Lambrecht[2]) die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf Benzalacetophenon unter denselben Gesichtspunkten begonnen.

Als dieselben eine alkoholische Lösung des Benzalacetophenons mit Schwefelwasserstoff und dann mit Ammoniak sättigten, erhielten sie eine weiße amorphe Substanz vom Smp. 181°, deren Analysenwerte und Molekulargewichtsbestimmungen auf die Formel $C_{30}H_{24}SO$ wiesen.

Leiteten sie jedoch erst Ammonick und dann Schwefelwasserstoff ein, so entstand ebenfalls eine weiße amorphe Substanz von derselben Zusammensetzung, die jedoch bei 96° schmolz und sich durch Behandlung mit wenig Jod in die bei 181° schmelzende überführen lassen soll. Sie schlossen daraus auf eine stereochemische Verschiedenheit der Stoffe, bedingt durch eine cis-trans-Isomerie, etwa in der folgenden Form



cis-Form — α-Duplobenzalacetophenonmonosulfid — Smp. 96°

cis-trans-Form — β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid — Smp. 181°.

Sie gingen dabei von der Annahme aus, daß der labile, niedriger schmelzende Stoff vielleicht der cis- und der stabile der cis-trans-Form entsprechen könnte.

[1]) B. 41, 3653.
[2]) B. 41, 3646.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure in Benzollösung nehmen beide Sulfide zwei Atome Sauerstoff und ein Molekül Wasser auf und geben zwei kristallisierte Verbindungen, die bei 198° bzw. 216° schmelzen. Das Oxydationsprodukt vom Smp. 198°, welches aus dem α-Sulfid entstand, soll sich ebenfalls durch Behandlung mit Jod in das höherschmelzende Produkt umlagern lassen.

Da mit diesen zwei Stoffen der erste Fall von Stereoisomerie bei Thioketonen entdeckt wäre und dieselben beide nur in amorphem Zustand erhalten worden sind, hat Herr Prof. E. Fromm mich veranlaßt, die Untersuchung dieser Substanzen neu aufzunehmen, um sie besser zu charakterisieren und womöglich in kristallisiertem Zustand zu erhalten.

Erörterung der Ergebnisse.

Im Laufe der Untersuchung zeigte es sich, daß es allerdings nicht gleichgültig ist, wie schon Fromm und Lambrecht angegeben haben, ob man eine alkoholische Lösung von Benzalacetophenon erst mit Schwefelwasserstoff oder erst mit Ammoniak sättigt. Einen mindestens ebenso großen Einfluß übt aber die Masse des angewandten Ammoniaks aus, was von den Genannten übersehen wurde. Es wurden deshalb systematische Versuche angestellt, bei welchen die Masse des Ammoniaks allmählich gesteigert wurde; statt Ammoniak wurde ohne großen Einfluß auf das Resultat Kalilauge, Natronlauge und Natriumsulfid verwendet. Dabei hat sich ergeben, daß der zweifellos einfachste und primäre Stoff derjenige ist, welcher aus einem Molekül Benzalacetophenon und einem Molekül Schwefelwasserstoff entsteht. Dieser soll infolgedessen zuerst besprochen werden.

Gibt man zu einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung von Benzalacetophenon wenig Ammoniak, am besten nur ein Mol. Gew., so erhält man einen in großen Blättchen kristallisierenden Stoff, der bei 107° schmilzt und nach der Gleichung

$$C_{15}H_{12}O + H_2S = C_{15}H_{14}OS$$

entstanden sein muß.

Der Stoff ist monomolekular und soll Benzalacetophenonsulfhydrat genannt werden. Er läßt sich benzoylieren und liefert ein bei 126° schmelzendes Monobenzoat. Während dieses gegen Jod unempfindlich ist, läßt sich das Benzalacetophenonsulfhydrat mit Jod zu einem bimolekularen Disulfid oxydieren, welches bei 159° schmilzt.

$$2\ C_{15}H_{13}OSH + 2\ J = C_{30}H_{26}S_2O_2 + 2\ HJ.$$

Dasselbe Disulfid wird auch direkt aus Benzalacetophenon erhalten, wenn man in eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte alkoholische Natriumpolysulfidlösung das Benzalacetophenon ebenfalls in Alkohol gelöst einträgt; es entsteht dabei sehr rein und in quantitativer Ausbeute. Hier hat es sich offenbar durch Addition von einem Molekül Wasserstoffsupersulfid an zwei Moleküle Benzalacetophenon gebildet:

$$2\ C_{15}H_{12}O + H_2S_2 = C_{30}H_{26}S_2O_2.$$

Dieses Duplobenzalacetophenondisulfid unterscheidet sich von dem analog entstandenen Duplobenzalacetondisulfid dadurch, daß es gegen Alkalien sehr beständig ist und nicht wie dieses Schwefel abspaltet und in ein Monosulfid übergeht; selbst durch Kochen mit wäßriger Schwefelnatriumlösung wird es nicht verändert.

Dagegen zeigt der Grundstoff, das Benzalacetophenonsulfhydrat, ein sehr merkwürdiges Verhalten gegen Alkalien verschiedenster Art. Es verliert nämlich unter ihrem Einfluß Schwefelwasserstoff und verwandelt sich dabei in zwei isomere Monosulfide, die nun gegen Jod beständig sind:

$$2\ C_{15}H_{14}OS = C_{30}H_{26}SO_2 + H_2S,$$

und zwar verwandelt wenig Ammoniak das Sulfhydrat in einen Stoff vom Smp. 109°, der α-Duplobenzalacetophenonsulfid genannt wurde. Viel Alkali liefert einen Stoff von gleicher Zusammensetzung, der jedoch bei 186° schmilzt und β-Duplobenzalacetophenonsulfid heißen soll. Diese beiden Monosulfide, welche gut kristallisieren, sind nun offenbar identisch mit den zwei Isomeren, welche schon Fromm und Lambrecht vielleicht in unreinem Zustand in Händen gehabt haben, oder Hydrate derselben. Denn durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erhält man die schon bekannten Oxydationsprodukte, welche genau bei 198° bzw. 216° schmelzen. Dagegen gelang es nicht, eine Umlagerung mit Jod zu erzielen, wie sie die Genannten angeben; das α-Duplobenzalacetophenonsulfid und sein Oxydationsprodukt wurden

sogar aus heißer alkoholischer Jodlösung umkristallisiert, ohne die geringste Änderung zu erleiden. Dagegen gelang es auf eine andere Weise, die α- in die β-Form überzuführen. Wenn man nämlich das α-Duplobenzalacetophenonsulfid vom Schmelzpunkt 109° zwei bis drei Tage mit alkoholischem Ammoniak stehen läßt, so verwandelt es sich in die β-Form, welche bei 186° schmilzt.

Nach diesen Beobachtungen war es ziemlich klar, wie man direkt aus Benzalacetophenon zu α- und β-Duplobenzalacetophenonsulfid gelangen konnte. Man gibt in eine alkoholische Lösung von Benzalacetophenon wenig Ammoniak und sättigt dann mit Schwefelwasserstoff. Das offenbar zuerst sich bildende Sulfhydrat findet dann gleich bei seiner Entstehung die nötige Menge Alkali, um in das α-Duplobenzalacetophenonsulfid übergehen zu können. Nimmt man mehr als die angegebene Menge Ammoniak, so entsteht ein Gemisch von drei Stoffen, nämlich dem α- und β-Duplobenzalacetophenonsulfid und dem Sulfhydrat, welches ungefähr zwischen 80° und 100° schmilzt und sich äußerst schwierig in seine Bestandteile trennen läßt. Ein solches Gemisch dürfte wohl auch Fromm und Lambrecht vorgelegen haben; es wäre damit der niedere Schmelzpunkt von 96° und die Absorption von Jod erklärt, sowie die Möglichkeit, nach der Behandlung mit Jod das β-Duplobenzalacetophenonsulfid isolieren zu können. Bei Verwendung von sehr viel Alkali entsteht nur das β-Duplobenzalacetophenonsulfid. Es ist dann auch gleichgültig, ob man das Alkali vor oder nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff zugibt.

Was nun die Konstitution dieser Stoffe betrifft, so gelang es nicht, sie mit absoluter Sicherheit zu beweisen. Für das Benzalacetophenonsulfhydrat kommen hauptsächlich zwei bzw. drei Formeln in Betracht; der Schwefelwasserstoff kann entweder an die Doppelbindung oder an die Ketogruppe addiert worden sein, entsprechend den folgenden Formeln:

I) $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(HS)(OH) \cdot C_6H_5$ oder II) $C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$

oder III) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Es liegt nahe, das Benzalacetophenonsulfhydrat nach Schema I) zu formulieren, da sich aus der Untersuchung des Benzalacetons mit Sicherheit ergeben hat, daß die Reaktion nur an der Ketogruppe und nicht an der doppelten Bindung vor sich geht. Welche Formel auch zu bevorzugen wäre, so dürfte die Benzoylierung wahrscheinlich an der Sulfhydrylgruppe erfolgt sein, da sich das Benzoat nicht mehr zu einem Disulfid oxydieren läßt. Für die Addition an der Ketogruppe sprechen übrigens folgende Umstände:

1. Es gelingt nicht, das Merkaptan zu einer Sulfosäure zu oxydieren, was sich mit Formel I eher vereinbaren läßt als mit Formel II und III.

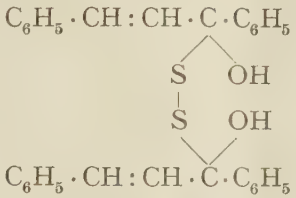
2. Der Schwefelwasserstoff ist verhältnismäßig locker gebunden. Beim Trocknen im Dampfschrank oder Kochen seiner alkoholischen Lösung verliert das Sulfhydrat allmählich Schwefelwasserstoff und bildet das Benzalacetophenon zurück. Für eine solche Abspaltung aus einem Merkaptan der Formel II oder III sind Analoga nicht zu finden.

3. Das Sulfhydrat und die sich davon ableitenden Monosulfide reagieren nur äußerst schwer mit Phenylhydrazin. Es entstand dabei nie ein schwefelhaltiges Phenylhydrazon, sondern immer nur das Triphenylpyrazolin, welches auch aus Benzalacetophenon und Phenylhydrazin allein entsteht.

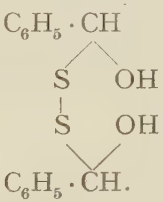
Gegen die Formel I kann, wie es scheint, nur der Umstand geltend gemacht werden, daß beim Benzoylieren stets nur ein Monobenzoat und nie ein Dibenzoat entstand. Es ist auch tatsächlich nicht erklärlich, warum die Sulfhydrylgruppe vor der Hydroxylgruppe bevorzugt ist und die letztere überhaupt nicht reagiert. Doch findet man die gleiche auffällige Erscheinung bei den Stoffen, die von Fromm und Wittmann dargestellt wurden: auch hier gelang es nirgends,

die Hydroxylgruppen, die man notwendigerweise beim Mono- und Disulfid annehmen muß, nachzuweisen.

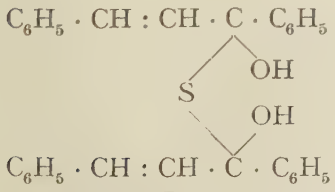
Für das Duplobenzalacetophenondisulfid wäre in analoger Weise die Formel



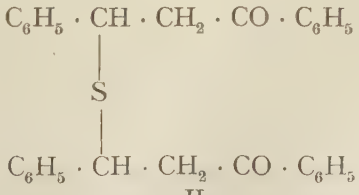
einer anderen vorzuziehen. Eine Stütze findet diese Formulierung in den jüngst veröffentlichten Arbeiten von Ignaz Bloch[1]) über die Addition von fertigem Wasserstoffsupersulfid an Benzaldehyd. Bloch isolierte dabei unter bestimmten Verhältnissen eine Verbindung, die der Summenformel nach aus zwei Molekülen Aldehyd und einem Molekül Wasserstoffsupersulfid bestand, und welcher eine analoge Konstitution zugeschrieben wird:



Wie für das Sulfhydrat, sind natürlich auch für die beiden Monosulfide zunächst drei Formeln in Betracht zu ziehen, nämlich

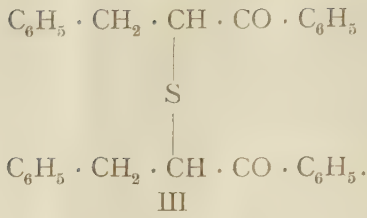


I



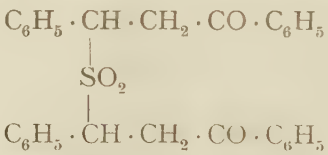
II

[1]) I. f. pr. Ch. 1910, 477.

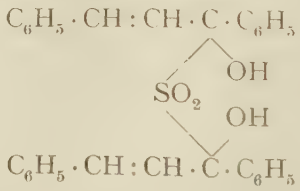


III

Auch in diesem Fall muß man wohl die erste der drei Formeln bevorzugen, und zwar im wesentlichen aus denselben Gründen, welche für die erste Formel des Sulfhydrats gesprochen haben. Auch die Monosulfide verlieren verhältnismäßig leicht Schwefelwasserstoff beim Kochen in den verschiedensten Lösungsmitteln unter Regeneration des Benzalacetophenons. Weiterhin reagieren sie mit Phenylhydrazin nur sehr schwer und nur unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Bildung des 1, 3, 5-Triphenylpyrazolins. Wie bereits erwähnt, lassen sich die Monosulfide zu Sulfonen oxydieren, welche schon Lambrecht in Händen gehabt hat. Diese reagieren nun beide auch bei längerem Kochen nicht mehr mit Phenylhydrazin, und es ist durchaus nicht einzusehen, warum Sulfonketone von der Formel



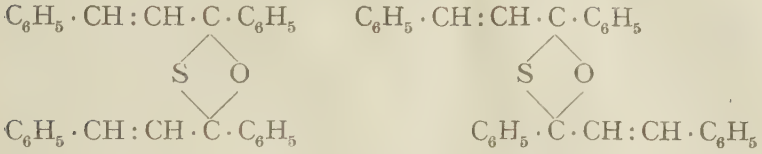
keine Hydrazone bilden sollten, während es ohne weiteres erklärlich ist, daß ein Oxysulfon wie



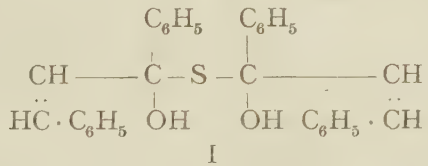
mit Phenylhydrazin nicht reagiert.

Die Erklärung, welche Fromm und Lambrecht seinerzeit für die Isomerie der zwei Monosulfide aufgestellt haben,

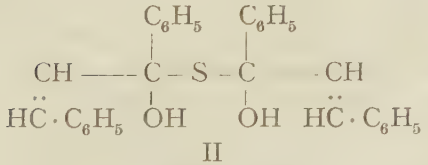
daß es sich um eine cis-trans-Isomerie in der schon angegebenen Form handeln würde,



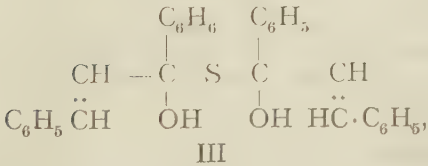
ist hinfällig geworden dadurch, daß diese Stoffe in reinem kristallisierten Zustand ein Molekül Wasser mehr enthalten und dieses aufgenommen wurde, ohne daß die Isomerie zum Verschwinden kommt. Da jedoch die Formel der Monosulfide noch zwei Doppelbindungen enthält, so sind noch reichlich stereochemische Möglichkeiten vorhanden für die Erklärung der Isomerie. Von Stoffen der erwähnten Konstitution sollte man nicht weniger wie drei Äthylenisomere erwarten:



I



II



III

welche man wohl als syn-, anti- und amphi-Isomere bezeichnen dürfte in Anlehnung an die Bezeichnung der drei isomeren Benzildioxime.

Nun sind allerdings von Fromm und Lambrecht und in der vorliegenden Arbeit bis jetzt nur zwei Isomere beobachtet worden. Es spricht nun sehr zugunsten der obigen Auffassung, daß es tatsächlich gelungen ist, durch eine bis jetzt noch nicht verwendete Schwefelungsmethode ein drittes Isomeres zu erhalten. Wenn man nämlich Benzalacetophenon in alkoholischer Lösung mit viel Natriumpolysulfid ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht ein Stoff vom Smp. 212°, dessen Zusammensetzung wieder die der Monosulfide ist. Dieses γ-Duplobenzalacetophenonsulfid läßt sich ebenfalls zu einem Sulfon oxydieren, welches bei 276° schmilzt.

Endlich spricht noch zugunsten der Auffassung der drei Stoffe als Stereoisomerer, daß es gelingt, die α-Verbindung durch Ammoniak in die β-Verbindung überzuführen; ein Übergang zur γ-Verbindung ist allerdings noch nicht gefunden worden.

Eine exakte Konfigurationsbestimmung war bis jetzt nicht möglich. Immerhin kann man folgende Punkte dafür in Betracht ziehen. Das dritte, neu aufgefundene Isomere spaltet von allen dreien mit Phenylhydrazin am leichtesten Schwefelwasserstoff ab, obwohl es sonst das beständigste ist. Es ist dabei leider nicht gelungen, das zu erwartende Pyrazolin aus dem Reaktionsprodukt zu isolieren. Vielleicht ist die amphi-Form diejenige, welche die geringste sterische Hinderung für diese Reaktion bietet. Da die α-Form in die β-Form übergeht, so könnte man sich vielleicht veranlaßt sehen, deshalb dem α-Duplobenzalacetophenonsulfid die syn- und dem β- die anti-Form zuzuschreiben.

Selbstverständlich sollen diese Anschauungen über die Isomerieverhältnisse nur mit äußerster Zurückhaltung gegeben sein. Es sind nur Hypothesen, die in keinem Punkte bewiesen sind.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde dann auch versucht, ein Analogon zu dem stickstoffhaltigen Derivat zu gewinnen, welches Fromm und Haas aus Benzalaceton erhalten haben. Da dies in einer Reaktion nicht gelang,

sondern immer nur die stickstofffreien Stoffe entstanden, so ging man von dem schon von Tambor und Wildi[1]) dargestellten Ammoniakadditionsprodukt des Benzalacetophenons aus, welches die Zusammensetzung $C_{30}H_{27}NO_2$ besitzt. Man kann auch hier im Zweifel sein, welche Konstitution man demselben zuschreiben soll, ob die Addition von Ammoniak an der doppelten Bindung oder an der Ketogruppe erfolgt ist. Die Derivate, welche für die vorliegende Arbeit wichtig gewesen wären, gab es jedenfalls nicht. Bei allen Schwefelungsverfahren wurde es unverändert zurückerhalten; der Grund dafür dürfte wohl teilweise auch darin zu suchen sein, daß es in Alkohol, worin die Versuche ausgeführt wurden, fast unlöslich ist. Auch andere Versuche, mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid oder Amylnitrit und Salzsäure Derivate darzustellen, schlugen fehl. Man erhielt überall nur das salzsaure Salz, welches mit einem Molekül Kristallwasser kristallisiert und bei 178° unter Zersetzung schmilzt.

[1]) B. 31, 349.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Benzalacetophenons.

Das Benzalacetophenon wurde im wesentlichen nach den Vorschriften hergestellt, welche schon v. Kostanecki und Roßbach[1]) gegeben haben. Es wurde nur weniger Alkohol und weniger Alkali angewandt und dadurch eine bessere Ausbeute erzielt. Man löst 120 g Acetophenon und 106 g Benzaldehyd in einem halben Liter Alkohol und gibt dazu 10—20 ccm 10%ige Natronlauge. Sobald die Reaktion einsetzt, was sich durch Erwärmen der Flüssigkeit kundtut, kühlt man außen mit Eis und rührt gut um. Alsbald erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem dichten Brei von feinen Kristallen, welche sehr wenig Mutterlauge eingeschlossen haben. Man läßt noch über Nacht im Eisschrank stehen, filtriert dann ab, trocknet im Vakuum und bewahrt unter Kohlensäure auf; dadurch werden die letzten Mengen von freiem Alkali neutralisiert, welche der Substanz noch anhaften und sich später nachteilig bemerkbar machen können. Die Ausbeute beträgt 180 g.

I. Benzalacetophenonsulfhydrat.

Eine eisgekühlte Lösung von 15 g Benzalacetophenon in 200 ccm Alkohol wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt; nach der Sättigung fügt man 1 ccm 50%ige Kalilauge hinzu. Meist erstarrt innerhalb weniger Minuten die Lösung zu einem Kristallbrei, welcher noch ungefähr eine halbe Stunde im Eis stehen bleibt unter fortwährendem Durchleiten von Schwefelwasserstoff; dann filtriert man sofort ab, löst in nicht zuviel heißem Chloroform

[1]) B. 29, 1492.

und gießt dieses in warmen Alkohol. Meist ist schon nach zweimaligem Umkristallisieren der Schmelzpunkt bei 107° konstant. Der Stoff kristallisiert aus nicht zu konzentrierter Lösung in großen durchsichtigen Schuppen, die Ähnlichkeit mit Naphtalin haben. Er ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol und Äther. Die Ausbeute schwankt in den einzelnen Fällen zwischen 60 und 90%, ohne daß ein bestimmter Grund dafür angegeben werden kann. Es wurde nur die eine Beobachtung gemacht, daß das Sulfhydrat dann in guter Ausbeute und fast rein gewonnen wird, wenn es sehr rasch nach dem Zugeben von Alkali ausfiel.

1. 0,1479 g Substanz: 0,4019 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.
2. 0,1287 g „ 0,3507 g CO_2 „ 0,0706 g H_2O.
3. 0,1968 g „ 0,1885 g $BaSO_4$.
4. 0,1402 g „ 0,1361 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{14}SO$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 74,33%	74,11%	74,32%
H = 5,83%	5,83%	6,14%
S = 13,24%	13,16%	13,34%

0,1556 g Substanz rufen in 9,8 g Naphtalin eine Schmelzpunktsdepression von 0,45° hervor:

Mol. Gew. Berechnet:	Gefunden:
242	247

Benzalacetophenonsulfhydratbenzoat.

Das Benzalacetophenonsulfhydrat wird in überschüssigem Benzoylchlorid gelöst, mit Natronlauge versetzt und so lange geschüttelt, bis der Benzoylchloridgeruch verschwunden ist. Dann filtriert man ab, preßt auf einen Tonteller und kristallisiert mehrmals aus heißem Alkohol um. Kleine Nädelchen vom Smp. 125°.

1. 0,1212 g Substanz: 0,3380 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.
2. 0,1232 g „ 0,0817 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{18}SO_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,25 %	76,05 %
H = 5,24 %	5,19 %
S = 9,26 %	9,28 %

II. Dibenzalacetophenondisulfid.

Man gibt zu einer kaltgesättigten Chloroform-Alkohollösung des Benzalacetophenonsulfhydrats so lange alkoholische Jodlösung, bis die Farbe derselben bestehen bleibt. Meist fällt schon während des Oxydierens das Disulfid aus. Man läßt noch einige Zeit in der von überschüssigem Jod gefärbten Lösung stehen, gibt ev. noch mehr Alkohol zu, um alles auszufällen und filtriert dann ab. Da das Disulfid in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und auch in heißem sich nur sehr schwer löst, läßt es sich leicht rein erhalten, wenn man es in Chloroform löst, diesen in heißen Alkohol gießt und noch warm von den sich sogleich ausscheidenden Kristallen abfiltriert. Kleine Nädelchen vom Smp. 159°.

1. 0,1164 g Substanz: 0,3196 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.
2. 0,1340 g „ 0,1307 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{26}S_2O_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,63 %	74,88 %
H = 5,43 %	5,55 %
S = 13,30 %	13,40 %

Dasselbe Disulfid kann man auch auf folgende Weise erhalten. Wasserfreies technisches Schwefelnatrium wird mit heißem Alkohol ausgezogen und diese Lösung erst mit Schwefel und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dazu gibt man ganz langsam eine kalte alkoholische Lösung von Benzalacetophenon, am besten das gleiche Volumen, unter fortwährendem Durchleiten von Schwefelwasserstoff. Das Disulfid fällt alsbald in quantitativer Ausbeute aus und wird nach etwa halbstündigem Stehen abfiltriert. Bei raschem Zugeben des Benzalacetophenons fällt letzteres teilweise unangegriffen mit dem Disulfid wieder aus. Da das letztere von Schwefel gelb gefärbt ist, entzieht man denselben am besten durch farbloses wäßriges Schwefelammonium, durch welches das Disulfid nicht verändert wird. Dann wird es aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert. Smp. 159°.

1. 0,1413 g Substanz: 0,3812 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.
2. 0,1132 g „ 0,3085 g CO_2 „ 0,0576 g H_2O.
3. 0,2123 g „ 0,2073 g $BaSO_4$.
4. 0,1040 g „ 0,1019 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{26}O_2S_2$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 74,63 %	74,53 %	74,33 %
H = 5,43 %	5,50 %	5,69 %
S = 13,30 %	13,42 %	13,46 %

III. β-Duplobenzalacetophenonsulfid.

A. Aus Benzalacetophenonsulfhydrat.

Das Sulfhydrat wird in wenig Chloroform gelöst und mit der ca. fünffachen Menge 10%igem alkoholischen Ammoniak vermischt. Aus der anfangs klaren, gelblich gefärbten Flüssigkeit fällt nach einigen Tagen eine gallertartige, jedoch kristallisiert aussehende Masse aus; diese wird abfiltriert, auf einen Tonteller gepreßt und mehrmals

aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert. Der Stoff schmilzt bei 186° und kristallisiert aus verdünnten Lösungen in kleinen Prismen.

1. 0,1191 g Substanz: 0,3477 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.
2. 0,1467 g „ 0,0753 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{26}O_2S$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,95 %	79,62 %
H = 5,82 %	5,96 %
S = 7,12 %	7,05 %

B. Aus Benzalacetophenon.

In eine eisgekühlte Lösung von 20 g Benzalacetophenon in 170 ccm Alkohol leitet man erst zwei Stunden Ammoniak und dann weitere zwei Stunden Schwefelwasserstoff ein. Beim Stehen über Nacht fällt in quantitativer Ausbeute ein Stoff aus, der, mehrmals in kaltem Chloroform gelöst und mit kaltem Alkohol gefällt, bei 186° schmilzt. Er erweist sich identisch mit dem oben besprochenen β-Duplobenzalacetophenonsulfid.

1. 0,1978 g Substanz: 0,5780 g CO_2 und 0,1074 g H_2O.
2. 0,1364 g „ 0,4002 g CO_2 „ 0,0749 g H_2O.
3. 0,1436 g „ 0,0740 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{26}SO_2$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 79,95 %	79,90 %	80,02 %
H = 5,82 %	6,07 %	6,14 %
S = 7,12 %	7,08 %	

Die Substanz ist stickstofffrei, was sich auch daraus ergibt, daß sie bei Verwendung von Natriumsulfid an Stelle von Ammoniak in gleicher Weise entsteht. Die Analysen ergaben folgende, mit obigen übereinstimmende Werte:

1. 0,0959 g Substanz: 0,2803 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
2. 0,1200 g „ 0,3523 g CO_2 „ 0,0668 g H_2O.
3. 0,1206 g „ 0,0606 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{26}SO_2$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 79,95 %	79,72 %	80,06 %
H = 5,82 %	6,11 %	6,23 %
S = 7,12 %	6,90 %	

IV. α-Duplobenzalacetophenonsulfid.

A. Aus Benzalacetophenonsulfhydrat.

In 40 ccm Alkohol wird 1 g 10 %iges alkoholisches Ammoniak gegeben und dazu noch 2,4 g Benzalacetophenonsulfhydrat in 10 ccm Chloroform. Das zuerst wieder ausgefallene Sulfhydrat geht allmählich in Lösung, und nach einigen Tagen sind ca. 0,8 g eines Stoffes ausgefallen, der nach zweimaligem Umkristallisieren bei 109° schmilzt. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Fällen mit Wasser auch der in Lösung gehaltene Rest gewinnen.

B. Aus Benzalacetophenon.

Denselben Stoff erhält man auch auf folgende Art:

20 g Benzalacetophenon werden in 200 ccm Alkohol gelöst; dazu gibt man 17 g 10 %iges alkoholisches Ammoniak oder 1 ccm 50 %ige Kalilauge und leitet dann bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff ein. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit milchig, und am Boden sammelt sich ein schmieriges, schweres Öl. Man sättigt noch eine weitere Stunde mit Schwefelwasserstoff, dekantiert dann von dem am Boden liegenden Öl, wäscht mit Alkohol nach und übergießt das Reaktionsprodukt mit 150—200 ccm Äther. Die zähe Masse geht hierbei erst in Lösung und fällt dann wieder kristallisiert aus; man läßt noch über Nacht stehen, filtriert dann ab und kristallisiert aus einem Gemisch von Chloroform, Alkohol und Äther

um. Die Ausbeute beträgt ungefähr 6 g. Aus der Mutterlauge fällt nach weiterem Stehen sowohl das Benzalacetophenonsulfhydrat als auch das β-Duplobenzalacetophenonsulfid aus. (Man verarbeitet diese Mutterlauge am besten ganz auf β-Duplobenzalacetophenonsulfid, indem man sie mit Ammoniak und dann nochmals mit Schwefelwasserstoff sättigt, über Nacht stehen läßt und dann das ausgeschiedene Produkt abfiltriert. In derselben Weise lassen sich auch die Mutterlaugen von Benzalacetophenonsulfhydrat mit Vorteil verarbeiten, wenn die Ausbeute gering ausfiel.) Das reine α-Duplobenzalacetophenonsulfid schmilzt bei 109° und kristallisiert aus nicht zu konzentrierter Lösung in zentimeterlangen schmalen Prismen, die unter der Lupe wie sechsseitige Bleistifte aussehen.

1. 0,1208 g Substanz: 0,3551 g CO_2 und 0,0637 g H_2O.
2. 0,1035 g „ 0,3045 g CO_2 „ 0,0558 g H_2O.
3. 0,2264 g „ 0,1168 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{26}SO_2$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 79,95 %	80,17 %	79,69 %
H = 5,82 %	5,90 %	6,03 %
S = 7,12 %	7,09 %	

Umlagerung mit Ammoniak.

1 g α-Duplobenzalacetophenonsulfid wird in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 40 ccm 10%igem alkoholischen Ammoniak versetzt. Nach eintägigem Stehen fällt 0,7 g als gallertartige Masse aus; diese wird, so gut es geht, abfiltriert und auf einen Tonteller gepreßt. Nach dem Trocknen wird sie zweimal in heißem Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt. Kleine weiße Prismen vom Smp. 186°, die sich mit dem β-Duplobenzalacetophenonsulfid identisch erweisen. Es wurde dies durch einen Mischschmelzpunkt und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu dem Sulfon vom Smp. 216° bewiesen.

Oxydation der beiden Duplobenzalacetophenonsulfide.

Die beiden Sulfide werden in Benzol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Stückchen Eis versetzt. Dann gibt man unter kräftigem Schütteln so lange Kaliumpermanganatlösung zu, bis die rote Farbe nicht mehr verschwindet. Der Prozeß geht gegen Ende etwas langsamer. Man entfärbt dann mit schwefliger Säure, läßt die Benzollösung im Scheidetrichter ab und verdampft sie auf dem Wasserbade. Der zurückbleibende Rest wird mit heißem Alkohol ausgezogen, in welchem sich die Verunreinigungen leichter lösen als die Sulfone. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmelzen die reinen Produkte bei 198° bzw. 212°, wie schon Fromm und Lambrecht angeben. Zur Kontrolle wurden noch Analysen ausgeführt.

A. α-Duplobenzalacetophenonsulfon.

0,1374 g Substanz: 0,3751 g CO_2 und 0,0701 g H_2O.

B. β-Duplobenzalacetophenonsulfon.

0,1276 g Substanz: 0,3484 g CO_2 und 0,0641 g H_2O.

$C_{30}H_{26}SO_4$.

Berechnet:	Gefunden:	
	A.	B.
C = 74,65 %	74,46 %	74,47 %
H = 5,44 %	5,71 %	5,62 %
S = 6,65 %		

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Die Sulfide werden in Eisessig und Phenylhydrazin heiß gelöst, so daß die Lösung gerade gesättigt ist, und so lange unter Rückfluß gekocht, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört, wozu reichlich zwei Tage erforderlich sind. Dann läßt man erkalten, worauf über Nacht das schon von Lambrecht auf diese Weise erhaltene 1,3,5-

Triphenylpyrazolin auskristallisiert, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren den Smp. 134° zeigt und außerdem an seiner blaugelben Fluoreszenz erkannt wurde.

In der gleichen Weise wurden auch die Sulfone behandelt, aber immer nur unverändert zurückerhalten, was durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und qualitiative Stickstoffprobe festgestellt wurde.

V. γ-Duplobenzalacetophenonsulfid.

Zu 400 ccm einer gesättigten Lösung von wasserfreiem Schwefelnatrium und Schwefel in Alkohol gibt man 30 g Benzalacetophenon in 200 ccm Alkohol. Nach etwa fünf Tagen filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, behandelt ihn mit farblosem Schwefelammonium zur Entfernung des noch anhaftenden Schwefels und kristallisiert ihn mehrmals aus heißem Eisessig um. In anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther oder Chloroform, ist er auch in der Wärme ziemlich schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 212°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

1. 0,1571 g Substanz: 0,4595 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
2. 0,0857 g „ 0,2521 g CO_2 „ 0,0434 g H_2O.
3. 0,1576 g „ 0,0820 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{26}SO_2$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 79,95 %	79,77 %	80,22 %
H = 5,82 %	5,65 %	5,67 %
S = 7,12 %	7,15 %	

0,2078 g Substanz riefen in 10 g Naphtalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,35° hervor.

Mol. Gew. Berechnet:	Gefunden:
450.	422.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das γ-Sulfid wurde mit einem Gemisch von einem Teil Phenylhydrazin und zwei Teilen Eisessig übergossen. Dabei erwärmte sich die Flüssigkeit schon von selbst, und über der Flamme erhitzt entwich in Strömen Schwefelwasserstoff. Da nach dem Erkalten das zu erwartende Pyrazolin nicht ausfiel, wurde mit Wasser gefällt. Es gelang jedoch nicht, aus dem Reaktionsprodukt etwas Kristallisiertes zu erhalten.

γ-Duplobenzalacetophenonsulfon.

Zum Zweck der Oxydation behandelt man das γ-Sulfid in ähnlicher Weise wie die beiden anderen mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure. Nach Vollendung der Reaktion und Entfärbung mit schwefliger Säure filtriert man die wässerige Lösung und das Benzol gemeinsam ab, um sie von dem in Benzol schwer löslichen Sulfon zu trennen; auch in anderen Lösungsmitteln ist es äußerst schwer löslich. Am besten kristallisiert man es aus großen Mengen siedenden Eisessigs um. Sein Schmelzpunkt liegt bei 276°.

0,2452 g Substanz: 0,1169 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{26}SO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 6,65 %	6,55 %

Auch dieses Sulfon reagierte nicht beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig.

VI. Duplobenzalacetophenonamin[1]).

40 g Benzalacetophenon werden in 130 ccm Alkohol suspendiert, worauf man bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak einleitet, bis alles in Lösung gegangen ist. Dann sättigt man noch unter Eiskühlung vollständig mit Ammoniak und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Es scheidet sich

[1]) Tambor und Wildi: B. 31, 349.

eine weiße, amorph aussehende Substanz aus, die, mehrmals aus wenig Chloroform und viel Alkohol umkristallisiert, bei 159° unter Zersetzung schmilzt. Man kann dabei die Ammoniakentwicklung nachweisen, wenn man über das Schmelzpunktröhrchen ein feuchtes Lackmuspapier hält. Unter dem Mikroskop erkennt man feine Kristallfäden.

0,1295 g Substanz: 0,3948 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.
0,2219 g „ : 7,05 ccm N_2 (744 mm, 22°).

$C_{30}H_{27}NO_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 83,10 %	83,15 %
H = 6,28 %	6,86 %
N = 3,23 %	3,50 %

Duplobenzalacetophenonaminchlorhydrat.

Zu einer kaltgesättigten Chloroformlösung der Base gibt man unter Kühlung die dreifache Menge kalter, konzentrierter, alkoholischer Salzsäure; man läßt die Lösung verdunsten, verreibt den Kristallbrei mit wenig Alkohol, filtriert ab und kristallisiert aus heißem Chloroform-Alkohol um. In reinem Zustande zersetzt sich die Substanz bei 178° bei raschem Erhitzen.

1. 0,1718 g Substanz: 0,4626 g CO_2 und 0,1008 g H_2O
2. 0,1677 g „ : 4,65 ccm N_2 (747 mm, 22°).

$C_{30}H_{30}NO_3Cl$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,81 %	73,45 %
H = 6,20 %	6,57 %
N = 2,88 %	3,06 %
Cl = 7,27 %	

Versuche mit Duplobenzalacetophenonamin.

1. In alkoholisches Schwefelammonium werden 2 g Base, in kaltem Chloroform gelöst, eingetragen und nach vierzehntägigem Stehen abfiltriert. Der Stoff ist schwefelfrei und erweist sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

2. 2 g Base werden in der gleichen Weise 14 Tage lang mit alkoholischem Natriumpolysulfid behandelt und bleiben auch hier unverändert und schwefelfrei.

3. 2 g Base werden in Chloroform-Alkohollösung mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff behandelt: salzsaures Salz.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. (naturwissenschaftlich-mathematische Abteilung) in der Zeit vom Januar 1910 bis Februar 1911 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. E. Fromm, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die Arbeit entstand, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Prof. L. Gattermann möchte ich an dieser Stelle für das mir während meines Studiums in Freiburg entgegengebrachte Wohlwollen aufs herzlichste danken.

Freiburg, im September 1911.

Emil Hubert.